



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Patentschrift**
(10) **DE 100 62 848 C 1**

(51) Int. Cl. 7:
C 08 B 30/12

(21) Aktenzeichen: 100 62 848.6-43
(22) Anmeldetag: 11. 12. 2000
(43) Offenlegungstag: -
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 4. 4. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Biop Biopolymer GmbH, 01217 Dresden, DE

(74) Vertreter:

Kailuweit & Uhlemann, 01187 Dresden

(72) Erfinder:

Berger, Werner, Prof. Dr.rer.nat.habil., 01217 Dresden, DE; Jeromin, Lutz, Dr., 40723 Hilden, DE; Mondschein, Anke, Dr., 01445 Radebeul, DE; Opitz, Guntram, Dr., 01279 Dresden, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

WO 92 13 004

(54) Wasserformbeständiges, thermoplastisches Stärkematerial, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft ein wasserformbeständiges, thermoplastisches Stärkematerial auf Basis nativer Stärke sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Aus den erfundungsgemäßen Stärkematerialien lassen sich in Abhängigkeit von der Produktzusammensetzung auf konventionellen Thermoplast-Verarbeitungsmaschinen Spritzguß-, Tiefzieh- und Blasformteile sowie Folien herstellen. Erhältlich ist das wasserformbeständige, thermoplastische Stärkematerial durch Extrusion nativer Stärke mit einem Destruktionsmittel mit einem Anteil von 30-60 Gew.-% in einem Doppelwellenextruder im Temperaturbereich von 65-120°C, vorzugsweise 70-105°C und einer anschließenden Lagerung zur Retrogradation.

DE 100 62 848 C 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wasserformbeständiges, thermoplastisches Stärkematerial auf Basis nativer Stärke, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung. Aus den erfundungsgemäßen Stärkematerialien lassen sich 5 in Abhängigkeit von der Produktzusammensetzung auf konventionellen Thermoplast-Verarbeitungsmaschinen Spritzguß-, Tiefzieh- und Blasformteile sowie Folien herstellen.

[0002] In den letzten Jahren sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung und Verformung von thermoplastischer Stärke (TPS) allein oder in einer Polymermischung bzw. Polymerschmelze oder Polymerblend bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel ausgeführt, neue bzw. erweiterte Einsatzfelder für nachwachsende Rohstoffe zu erschließen.

10 [0003] Es ist bekannt, die körnige Struktur nativer Stärke zuerst mit definierten Anteilen an Destrukturierungsmitteln (10–30 Gew-%) Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Diglycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylharnstoff, Dimethylacetamid und/oder anderen Zusatzstoffen thermomechanisch zu thermoplastischem Material mit Hilfe von konventionellen Doppelwellenextrudern im Temperaturbereich von 120–190°C aufzuschließen.

15 [0004] Dieser Prozess wird in der Literatur (R. L. Shogren et al: Starch/Stärke 45 [1993] 276, 280) als Stärkedestruktion bezeichnet und ist durch den Verlust der Ordnung und Kristallinität der nativen Stärke charakterisiert. Das so hergestellte reine thermoplastisch verformbare Material hat sich aber als eigenständiger Konstruktionswerkstoff wegen seiner begrenzten Verarbeitbarkeit, seiner ungenügenden Wasserformbeständigkeit und seinen klimabedingten Veränderungen bisher als technisch unbrauchbar erwiesen.

20 [0005] Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und Wasserformbeständigkeit befassen sich zahlreiche Vorschläge mit der Zumischung synthetisch gewonnener wasserfester Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen oder aliphatische (Co-)Polyester, aliphatisch-aromatische Copolyester, Polyesteramide, Polyesterurethane und/oder Mischungen als Mischungskomponente für Stärke. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Verträglichkeit zwischen den Polymerkomponenten ungenügend ist und die biologische Abbaubarkeit bzw. auch die Kostenstruktur ungünstig werden.

25 [0006] Weitere Vorschläge beinhalten die Derivatisierung der Stärke, wie z. B. Stärkeacetat zur Herstellung eines thermoplastischen Kunststoffes (DE 196 33 474, EP 0603837, DE 195 15 477, DE 198 05 367, US 5,367,067). In Abhängigkeit vom Substitutionsgrad sind Plastifikatoren erforderlich bzw. die biologische Abbaubarkeit ist nicht mehr gegeben.

30 [0007] Der Stand der Technik ist umfassend im Schrifttum dokumentiert. Als Bezug sei auf die Publikation von R. F. T. Stepto et al. "Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water" Chimia 41 (1987) Nr. 3, S. 76–81 und die dort zitierte Literatur sowie beispielhaft auf die Patente DE 41 16 404, EP 0327505, DE 40 38 732, US 5106890, US 5439953, DE 41 17 628, WO 94/04600, DE 42 09 095, DE 41 22 212, EP 0404723 oder EP 407350 hingewiesen.

35 [0008] In zahlreichen Patentanwendungen, wie z. B. DE 40 32 732, DE 195 33 800, DE 197 50 846 werden Mischungen aus TPS mit einem wasserfesten Polymeren sowie die Herstellung einer Komponente, die als Verträglichkeitsvermittler wirkt beschrieben.

40 [0009] Patentanmeldung DE 19 93 867.2 beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Stärkemischung durch reaktive Extrusion einer Mischung von nativer Stärke in Gegenwart eines aciden Katalysators und wenigstens einem hydrophoben Polymer unter Zusatz einer hydrolysierten Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und von niederen polyfunktionellen Alkoholen oder/und Wasser, das zu einer wesentlichen Verbesserung von Produkteigenschaften und zur Erhöhung der Prozeßstabilität führt.

45 [0010] Wasserformbeständige Werkstoffe aus reiner Stärke mit niedermolekularen Hilfsstoffen waren bisher nicht herstellbar. Wirtschaftlich relevante Stärkeprodukte erforderten die chemische Derivatisierung der Stärke oder die Zumischung synthetischer Polymermaterialien. Die Zumischung synthetischer Polymermaterialien bedurfte zudem einer Verträglichkeitsvermittlung, wobei der Stärkeanteil im Gesamtprodukt einen definierten Anteil nicht überschreitet.

[0011] Ausgehend von den ökologischen Zielen, nachwachsende Rohstoffe noch stärker zu nutzen und umweltverträgliche Produkte wirtschaftlich herzustellen, ist es deshalb Aufgabe der Erfindung, ein wasserformbeständiges thermoplastisches Stärkematerial auf Basis nativer Stärke zu schaffen.

50 [0012] Überraschend wurde gefunden, daß ein wasserformbeständiges, thermoplastisches Stärkematerial durch Extrusion nativer Stärke mit einem Destrukturierungsmittel mit einem Anteil von 30 bis 60 Gew-% bezogen auf die Einsatzmenge der nativen Stärke in einem Doppelwellenextruder im Temperaturbereich von 65–120°C, vorzugsweise von 75–105°C und einer anschließenden Lagerung zur Retrogradation zur Ausbildung von wasserbeständigen Überstrukturen erhältlich ist.

55 [0013] Die nativen Stärken basieren auf Knollenstärke, wie Kartoffelstärke, auf Getreidestärke, wie z. B. Mais- oder Weizenstärke oder auf Leguminosen, wie z. B. Erbsenstärke.

60 [0014] Erfundungsgemäß wird das wasserformbeständige thermoplastische Stärkematerial so hergestellt, dass native Stärke mit einem Destrukturierungsmittel mit einem Anteil von 30 bis 60 Gew-% bezogen auf die Einsatzmenge und unter Berücksichtigung des Feuchtgehaltes der nativen Stärke in einem Doppelschneckenextruder bei einer Zylindertemperatur von 65–120°C, vorzugsweise von 75–105°C und einem spezifisch mechanischen Eintrag (SME) von 200–1500, vorzugsweise 300–1000 kJ/kg zu einem Strang extrudiert und nach dessen Granulierung zur Retrogradation dicht verschlossen bis zur Weiterverarbeitung gelagert wird. Die Extrusion erfolgt dabei vorteilhaft bei einer Verweilzeit von mindestens 2 min.

65 [0015] Zur Retrogradation, zur Ausbildung von wasserbeständigen Überstrukturen wird das extrudierte und granulierte Stärkematerial bei hohen Luftfeuchten > 80% oder in dicht verschlossenen Räumen oder Behältern ohne Luftaus tausch und Lagerzeiten von 1 bis 24 h, vorzugsweise 5–10 h gelagert.

[0016] Als Destrukturierungsmittel werden Wasser und/oder niedere polyfunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Diglycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylharnstoff, Dimethylacetamid eingesetzt. Bei Verwendung von Wasser als Destruktu-

DE 100 62 848 C 1

rierungsmittel wird der Wassergehalt der natürlichen Stärke bei der Berechnung des Anteiles an Destrukturierungsmittel berücksichtigt.

[0017] Als Destrukturierungsmittel eingesetztes Wasser und Glycerin reduziert in Abhängigkeit von der Konzentration die Glasübergangstemperatur der Stärke und beeinflussen die Reorganisation der Stärkebestandteile Amylose und Amylopektin.

[0018] Während des Quellprozesses im Temperaturbereich von 70–105°C und z. B. 50 Gew.-% Wasser bezogen auf die Einsatzmenge quillt das Stärkekorn und bildet ein verformbares Gel bestehend aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Amylose und Amylopektin. Während des Quellvorganges diffundiert die lineare Amylose aus dem granulären Stärkekorn heraus, wird partiell angelöst und bildet an der Phasengrenze zum Amylopektin eine neue morphologische Struktureinheit. Während der Lagerung retrogradiert das Material und erreicht einen Zustand höherer Organisation, der wasserformbeständig ist.

[0019] Anhand nachfolgender Ausführungsbeispiele wird die Erfindung näher erläutert:
In einem Schnellmischer wurden

- 99,5 g native Kartoffelstärke mit einem Wassergehalt von 18% (Superior, Emsland-Stärke GmbH)
- 0,5 g gefällte Kieselsäure (Tixosil 38AB, Rhodia GmbH)

zu einem gut rieselnden Pulver vermischt.

[0020] Die Pulvermischung und die flüssig dosierte Mischung aus 19,1 g Glycerin und 80,9 g Wasser wurden im Massenverhältnis von 63,3 : 36,7 mit einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder (ZE 25, Fa. Berstorff, L = 32xD) bei einer Zylindertemperatur von 90°C, einer Schneckendrehzahl von 100 min⁻¹ und einem Massedurchsatz von 2,4 kg/h zu einem kompakten Strang extrudiert. Nach der Granulierung wurde das Material dicht verschlossen gelagert, um eine Veränderung des Wassergehaltes zu verhindern.

[0021] Das Granulat wurde mit dem oben beschriebenen Extruder, ausgerüstet mit einer Breitschlitzdüse nach > 24 h bei einer Zylindertemperatur von 90–110°C reextrudiert und zu einer Flachfolie verformt.

[0022] Das so hergestellte Stärkematerial sowie in gleicher Weise hergestellte Stärkematerialien entsprechend der in Tabellen 1 bis 3 aufgeführten Rezepturen und daraus hergestellte Flachfolien wurden untersucht und bewertet.

Bestimmung der Löslichkeit/Quellbarkeit

[0023] Strangproben (Länge 30 mm, Ø 3 mm) werden 24 h in Wasser bei Raumtemperatur gelagert. Nach Abtupfen des oberflächlich anhaftenden Wassers wird die Massezunahme der Probe ermittelt und unter Berücksichtigung der Trockenmasse der Probe die Quellbarkeit berechnet. Die gequollenen Probe werden anschließend 12 h bei 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus dieser Masse wird der im Wasser gelöste Anteil der ursprünglichen Probe bestimmt.

Bestimmung der Wasserbeständigkeit der Flachfolien

[0024] Probestücke der Flachfolien (Länge = 100 mm, Breite 30 mm) werden 24 h im Wasser bei Raumtemperatur gelagert und ihr Zustand visuell eingeschätzt. Die wasserbeständigen Folien sind etwas gequollen, zeigen jedoch noch ihre ursprüngliche Form, weisen eine gewisse mechanische Festigkeit auf. Wasserunbeständige Proben quellen stark, zerfallen bei der Lagerung im Wasser und weisen keinerlei mechanische Festigkeit auf.

[0025] Folgende Bewertungskriterien sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt:

++ = Folienprobe nahezu unverändert

+ = Quellung der Folie unter Erhalt mechanischer Stabilität

- = Quellung und Zerfall der Folie (Probe kann z. B. nicht unzerstört aus dem Wasser entnommen werden)

SME = Spezifischer mechanischer Energieeintrag

[0026] Der spezifische mechanische Energieeintrag in das Extrusionsgut während der Extrusion kann bei gemessenem Drehmoment (Summe der Drehmomente beider Schnecken) nach folgender Gleichung abgeschätzt werden.

$$SME = (2\pi \cdot M \cdot n)/m$$

SME ... Spezifischer mechanischer Energieeintrag

M ... Drehmoment in Nm

n ... Schneckendrehzahl in min⁻¹

m ... Durchsatz in kg/h

[0027] Tabellen 1 und 2 beinhalten Ergebniswerte von Stärkematerial auf Basis Kartoffelstärke mit unterschiedlichen Anteilen an Stärke und Destrukturierungsmittel.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 100 62 848 C 1

Tabelle 1

Wasserbeständigkeit, Löslichkeit und Quellbarkeit von thermoplastischer Stärke, hergestellt aus Kartoffelstärke, Wasser und Glycerin – Variation der Anteile an Glycerin und Wasser Extrusionstemperatur = 90°C, Durchsatz 2,4 kg/h

Nr.	Kartoffelstärke (absolut) [%]	H ₂ O [%]	Glycerin [%]	Tixosil [%]	SME [kJ/kg]	Löslichkeit [%]	Quellbarkeit [%]	Wasserbeständigkeit
1	44,5	55	0	0,5	314	1,0	6	++
2	49,5	50	0	0,5	471	1,6	12	++
3	51,7	48	0	0,3	550	1,7	13	++
4	54,5	45	0	0,5	785	0	18	++
5	59,5	40	0	0,5	989	0	20	++
6	49,5	45	5	0,5	518	4,4	16	++
7	59,5	35	5	0,5	1146	3,3	24	+
8	51,7	41	7	0,3	393	5,1	22	++
9	49,5	40	10	0,5	628	8,0	16	++
10	59,5	30	10	0,5	1335	12,7	28	+

Tabelle 2

Wasserbeständigkeit, Löslichkeit und Quellbarkeit von thermoplastischer Stärke, hergestellt aus Kartoffelstärke, Wasser und Glycerin – Variation der Verfahrensparameter (Temperatur, Schneckendrehzahl)

[0028] Rezeptur: 51,7% Kartoffelstärke (absolut)/41% Wasser/7% Glycerin/0,3% Tixosil 38AB

50

55

60

65

DE 100 62 848 C 1

Nr.	Extrusions-temperatur [°C]	SME [kJ/kg]	Löslichkeit [%]	Quellbarkeit [%]	Wasser-beständigkeit
11	60	2199	12,4	107	-
12	70	942	9,8	21	++
13	70	1885	13,5	95	-
14	90	251	11,2	30	++
15	90	393	5,1	22	++
16	90	707	11,6	26	++
17	90	1005	8,0	22	++
18	100	Extruder fest, infolge Drehmoment > 200 Nm			
19)	110	3416	23,3	140	-

) doppelte Menge Glycerin enthaltend

[0029] Tabelle 3 beinhaltet Ergebniswerte von Stärkematerialien auf Basis unterschiedlicher Stärkearten.

Tabelle 3

Wasserbeständigkeit, Löslichkeit und Quellbarkeit von thermoplastischer Stärke, hergestellt aus Stärke, Wasser und Glycerin – Variation der Stärkeart, Wirkung von Verarbeitungshilfsmitteln

[0030] Rezeptur: 51,7% Stärke (absolut)/41% Wasser/7% Glycerin/0,3% Tixosil 38AB
Extrusionstemperatur = 90°C

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 100 62 848 C 1

Nr.	Stärkeart	Additive	SME [kJ/kg]	Löslich- keit [%]	Quellbar- keit [%]	Wasserbe- ständigkeit
5	20 Kartoffel	---	393	5,1	22	++
10	21 Kartoffel	1 % Stearinäure + 1 % Glycerin- monostearat	550	7,7	10	++
15	22 90 % Kartoffel- stärke + 10 % Amylose	---	628	8,6	22	+
20	23 Weizen	---	628	6,4	24	+
25	24 Weizen +10 % Amylose	---	314	8,7	21	+
	25 Amylose	---	707	10,2	13	++

Patentansprüche

30 1. Wasserformbeständiges, thermoplastisches Stärkematerial auf Basis nativer Stärke, erhältlich durch Extrusion nativer Stärke mit einem Destrukturierungsmittel mit einem Anteil von 30–60 Gew-% in einem Doppelwellenextruder im Temperaturbereich von 65–120°C und einer anschließenden Lagerung zur Retrogradation.

35 2. Thermoplastisches Stärkematerial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Temperaturbereich 70–105°C beträgt.

3. Thermoplastisches Stärkematerial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es im weiteren Streckmittel, Füllstoffe, Gleitmittel, Fließmittel, Farbstoff, Pigmente oder Mischungen davon enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines wasserformbeständigen, thermoplastischen Stärkematerials dadurch gekennzeichnet, dass native Stärke mit einem Destrukturierungsmittel mit einem Anteil von 30–60 Gew-% bezogen auf die Einsatzmenge und unter Berücksichtigung des Feuchtegehaltes der nativen Stärke in einem Doppelschneckenextruder bei einer Zylindertemperatur von 65–120°C und einem spezifisch mechanischen Eintrag (SME) von 200–1500 zu einem Strang extrudiert, granuliert und zur Retrogradation, zur Ausbildung von wasserbeständigen Überstrukturen, gelagert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zylindertemperatur 70–105°C beträgt.

45 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische mechanische Eintrag (SME) 300–1000 kJ/kg beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 4–6, dadurch gekennzeichnet, dass die Extrusion bei einer Verweilzeit von mindestens 2 min erfolgt.

50 8. Verfahren nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Destrukturierungsmittel Wasser und/oder niedere polyfunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Diglycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylharnstoff, Dimethylacetamid eingesetzt werden.

9. Verfahren nach jeweils einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Wasser als Destrukturierungsmittel der Feuchtegehalt der nativen Stärke berücksichtigt wird.

55 10. Verfahren nach jeweils einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als native Stärke Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke oder Erbsenstärke eingesetzt wird.

11. Verfahren nach jeweils einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung von waserbeständigen Überstrukturen das extrudierte und granulierte Stärkematerial bei hohen Luftfeuchten > 80% oder in dicht verschlossenen Räumen oder Behältern ohne Luftaustausch und Lagerzeiten von 1 bis 24 h, vorzugsweise 5–10 h gelagert wird.

60 12. Verwendung einer thermoplastischen Stärke nach jeweils einem der Ansprüche 1 bis 3 für die Herstellung von Spritzguß-, Tiefzieh- oder Blasformteilen, Folien oder Faserrohstoffen sowie als Material für Schmelzebeschichtungen.

ga

2002-218133/28 BIOP BIOPOLYMER GMBH 2000.12.11 2000-1062848(+2000DE-1062848) 30/12	A11 BIOP BIOPOLYMER GMBH *DE 10062848-C1 B1OP-2000.12.11 *DE 10062848-C1 2002.04.04). C08B	A(3-A, 10-E5C)
Thermoplastic starch material, used for making moldings, films or fibrous raw materials and melt coating, is obtained by extruding natural starch in the presence of destructurezation agent and storage for retrogradation C2002.066971 Addnl. Data: BERGER W, JEROMIN L, MONDSCHEIN A, OPTIZ G	Existing thermoplastic starch materials obtained by extrusion with destructurezation agent at 120-190°C lack the processing properties, dimensional stability in water and weather resistance needed for use alone as material of construction. These properties are improved by mixing with synthetic, water-resistant polymers but there is a problem of inadequate compatibility and biodegradability and the cost is unfavorable. These drawbacks are avoided by extrusion with destructurezation agent at lower temperature and retrogradation.	
<u>NOVELTY</u>	<u>SPECIFIC COMPOUNDS</u>	
Thermoplastic starch material (I), which is dimensionally stable in water, is obtained by extrusion of natural starch in the presence of 30-60 wt. % destructurezation agent in a twin screw extruder at 65-120°C, followed by storage for retrogradation.	Specific examples of the destructurezation agent are water, ethylene glycol, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide and dimethylurea.	<u>EXAMPLE</u> Natural potato starch (18% water) and Tixosil (RTM; precipitated silica) were mixed to a free-running powder. A twin screw extruder (L = 32 x D), operating at 100 rpm and a cylinder temperature of 90°C, was charged with 2.4 kg/hour mixture of potato starch (absolute) DE 10062848-C+

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

(44.5%), water (55%) and precipitated silica (0.5%). The specific mechanical input was 314 kJ/kg. The compact extruded strand was granulated and stored under sealed conditions to prevent the water content changing. After over 24 hours, the granulate was re-extruded at a cylinder temperature of 90-110°C to a flat film. (A) an extruded strand (30 mm long, 3 mm diameter) and (B) a sample of the film (100 mm long, 30 mm wide) was kept in water at room temperature for 24 hour. (A) was swelled by 6%, whilst (B) was almost unchanged.

TECHNOLOGY FOCUS

Mechanical Engineering - Preferred Conditions: The temperature used is 70-105°C. The amount of destrukturization agent is 30-60 wt.%, with allowance for the moisture content of the starch. Extrusion is carried out at a cylinder temperature of 65-120°C and specific mechanical input of 200-1500, preferably with a residence time of < 2 minutes. The extruded strand is granulated and stored for retrogradation to develop water-resistant superstructures, preferably for 1-24, especially 5-10 hours at a high atmospheric humidity of over 80% or in a sealed room or container, without air exchange.

Organic Chemistry - Preferred Components: Preferred destrukturization agents are water and/or lower polyfunctional

alcohols, e.g. ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, butan-1,3-diol, diglyceride, corresponding ethers or dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylurea or dimethylacetamide.
Polymers - Preferred Composition: The material may also contain extender, filler, lubricant, flow aid, dye, and/or pigment.
Preferred Starch: Potato, maize, wheat or pea starch is used.
(6pp/016DwgNo.0/0)

| DE 10062848-C



THIS PAGE BLANK (USPTO)